



| | | | | |
|--|---|--|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C04B 28/00, 28/26 // (C04B 28/00 C04B 14:10, 14:18, 18:08 C04B 18:10, 18:14, 22:00) (C04B 28/26, C06B 14:10 C04B 14:18)</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/21126</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1993 (28.10.93)</p> | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00900</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1993 (13.04.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 12 229.5 11. April 1992 (11.04.92) DE P 42 36 855.3 31. Oktober 1992 (31.10.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für AT BE CH CZ DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL PL RU SE SK UA) F. WILlich DÄMM- STOFFE + ISOLIERSYSTEME GMBH + CO. [DE/ DE]; Postfach 70 01 30, D-4600 Dortmund 70 (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 11 65, D- 53839 Troisdorf (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HAACK, Theo [DE/DE]; Im Paßkamp 68, D-4350 Recklinghausen (DE). RAN- DEL, Peter [DE/DE]; Im Hausfeld 12, D-4018 Langen- feld (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS TROISDORF AKTIEN- GESELLSCHAFT; Patente/Lizenzen, Postfach 11 65, D-53839 Troisdorf (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäi- sches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> </td> </tr> </table> | | | <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00900</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1993 (13.04.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 12 229.5 11. April 1992 (11.04.92) DE P 42 36 855.3 31. Oktober 1992 (31.10.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für AT BE CH CZ DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL PL RU SE SK UA) F. WILlich DÄMM- STOFFE + ISOLIERSYSTEME GMBH + CO. [DE/ DE]; Postfach 70 01 30, D-4600 Dortmund 70 (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 11 65, D- 53839 Troisdorf (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HAACK, Theo [DE/DE]; Im Paßkamp 68, D-4350 Recklinghausen (DE). RAN- DEL, Peter [DE/DE]; Im Hausfeld 12, D-4018 Langen- feld (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS TROISDORF AKTIEN- GESELLSCHAFT; Patente/Lizenzen, Postfach 11 65, D-53839 Troisdorf (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäi- sches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00900</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1993 (13.04.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 12 229.5 11. April 1992 (11.04.92) DE P 42 36 855.3 31. Oktober 1992 (31.10.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für AT BE CH CZ DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL PL RU SE SK UA) F. WILlich DÄMM- STOFFE + ISOLIERSYSTEME GMBH + CO. [DE/ DE]; Postfach 70 01 30, D-4600 Dortmund 70 (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 11 65, D- 53839 Troisdorf (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HAACK, Theo [DE/DE]; Im Paßkamp 68, D-4350 Recklinghausen (DE). RAN- DEL, Peter [DE/DE]; Im Hausfeld 12, D-4018 Langen- feld (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS TROISDORF AKTIEN- GESELLSCHAFT; Patente/Lizenzen, Postfach 11 65, D-53839 Troisdorf (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäi- sches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> | | | |
| <p>(54) Title: LOW-DENSITY INORGANIC MOULDING AND PROCESS FOR PRODUCING IT</p> <p>(54) Bezeichnung: ANORGANISCHER FORMKÖRPER MIT GERINGER DICHT E SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The description relates to a process for producing light, at least largely inorganic mouldings with a density < 400 kg/m³. To this end a light microporous filler with a powder density < 150 kg/m³ is bonded with a geopolymer. The fillers used are, in particular, blown perlite and vermiculite. The geopolymer is produced by a stone-forming component, especially an oxide mixture containing silicon and aluminium oxides and an alkaline silicate solution as the hardener. The moulding compound consisting of the stone-forming component, the microporous filler and the hardener is poured into a possibly heated mould, pressed with a reduction in volume and removed from the mould after less than 3 min. The mouldings obtained contain a continuous phase of geopolymer with a dispersed phase of the light, microporous fillers. The mouldings have excellent resistance to temperature variations, a high temperature resistance, light weight and low heat conductivity.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung leichter, wenigstens weitgehend anorganischer Formkörper mit einer Dichte < 400 kg/m³ beschrieben. Hierzu wird ein leichter mikroporöser Füllstoff mit einer Schüttdichte < 150 kg/m³ mit einem Geopolymer gebunden. Als Füllstoffe werden insbesondere geblähter Perlit und geblähter Vermiculit eingesetzt. Das Geopolymer wird durch eine steinbildende Komponente, insbesondere einem Oxidgemisch mit Gehalten von Silizium- und Aluminiumoxiden, und einer Alkalisilikatlösung als Härter hergestellt. Die Formmasse, bestehend aus der steinbildenden Komponente, den mikroporösen Füllstoffen und dem Härter wird in eine ggf. beheizte Form gefüllt, unter Volumenverminderung verpreßt und nach weniger als 3 min entformt. Die erzeugten Formkörper enthalten eine kontinuierliche Phase aus Geopolymer mit einer dispersen Phase aus den leichten, mikroporösen Füllstoffen. Die Formkörper weisen eine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit, hohe Temperaturfestigkeit, geringes Gewicht und geringe Wärmeleitfähigkeit auf.</p> | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BJ | Benin | IE | Irland | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SK | Slowakischen Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Soviet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| FI | Finnland | | | | |

Anorganischer Formkörper mit geringer Dichte sowie Verfahren zu seiner Herstellung

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung leichter, wenigstens weitgehend anorganischer Formkörper mit einer Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$ sowie einen Formkörper aus wenigstens weitgehend anorganischen Bestandteilen mit einer Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$.

10 Stand der Technik

Es ist bekannt, anorganische Formkörper geringer Dichte durch Aufschäumen und Aushärtung einer Mischung, enthaltend eine steinbildende Komponente, eine Alkalisilikatlösung als Härter, der eine exotherme Härtungsreaktion mit der steinbildenden Kom-
15 ponente bewirkt, sowie ein Treibmittel, herzustellen. Als sogenannte steinbildende Komponenten sind aus der EP-A2 0 417 583, der EP-B1 0 148 280 und der EP-B1 0 199 941 insbesondere bekannt:

- I ein feinteiliges Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid, gewonnen als Filterstaub aus der Korund- oder Mullitherstellung,
- 20 II glasartige, amorphe Elektrofilterasche aus Hochtemperatur-Steinkohlekraftwerken,
- III gemahlener kalzinierter Bauxit,
- 25 IV ungelöstes, amorphes SiO_2 , insbesondere aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen, entwässerten oder wasserhaltigen Kieselsäure oder aus Hochtemperaturprozessen (silica-fume),
- V Metakaolin.

30

Zur Beschleunigung der Aushärtung kann insbesondere Braunkohlekraftwerkfilterasche zugesetzt werden. Die steinbildende Komponente reagiert exotherm mit einer Alkalisilikatlösung mit 1,2 bis 2,5 Mol SiO_2 je Mol K_2O und/oder Na_2O als Härter, wobei
35 durch eine Polykondensations- bzw. Polyadditions-Reaktion ein sogenanntes Geopolymer mit zeolith- oder feldspatähnlicher Struktur mit dreidimensionaler Vernetzungsstruktur entsteht.

Die durch Zugabe von insbesondere Wasserstoffperoxid als Treibmittel hergestellten geschäumten Formkörper weisen zwar eine für viele Einsatzzwecke ausreichende Festigkeit und eine relativ hohe Temperaturbeständigkeit auf, jedoch ist die Temperaturwechselbeständigkeit für gewisse Anwendungsbereiche nicht ausreichend und der Schrumpf bei hoher Temperaturbeanspruchung groß. Bei einem großindustriellen Einsatz ist weiterhin die relativ lange Aushärtezeit nachteilig, da die geschäumten Formkörper erst nach ca. 10 bis 60 min (Grünfestigkeit) aus der Form entformt werden können.

Aus der EP-A2 0 071 897 ist ein Leichtbaustoff sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt, bei dem Perlit als leichter Füllstoff mit einer Mischung aus Wasserglas, Wasser sowie einem Wasserglas-Härter gebunden werden. Zusätzlich wird das Bindemittel aufgeschäumt. Als Härter für das Wasserglas wird K_2SiF_6 oder ein CO_2 abspaltendes organisches oder anorganisches Mittel verwendet. Bei dieser Wasserglas-Härtung, die auf einer völlig anderen Reaktionen basiert wie die Geopolymerbindung, wird durch Herabsetzen des PH-Wertes der Wasserglaslösung ein Ausfällen von Kieselsäure und damit eine Verfestigung des Systems erreicht. Diese Systeme besitzen den Nachteil einer unzureichenden Grünfestigkeit und daß sie relativ langsam aushärten, so daß bei Verwendung von geblähtem Perlit als leichtem Füllstoff kurze Taktzeiten nicht realisierbar sind. Zudem weisen diese Formkörper eine relativ geringe Temperaturwechselbeständigkeit auf. Die Grünfestigkeit wird zwar durch Verwendung von geblähtem Vermiculit anstelle von geblähtem Perlit verkürzt, jedoch weisen die so hergestellten Formkörper eine wesentlich höhere Temperaturleitfähigkeit auf.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, das Verfahren zur Herstellung leichter anorganischer Formkörper dahingehend zu verbessern, daß die obengenannten Nachteile vermieden werden und Formkörper mit hoher Temperaturfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem Schrumpf bei erhöhter Temperatur hergestellt werden können.

Darstellung der Erfindung

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 bzw. durch einen Formkörper gemäß Anspruch 12 oder 14, bevorzugt in Verbindung mit einem oder mehreren Merkmalen der Unteransprüche. Ein bevorzugtes Verfahrensprodukt ist ein Schornstein bzw. Schornsteinelement, hergestellt entsprechend Anspruch 15 bzw. 16.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht erstmals die Herstellung besonders leichter anorganischer Isolierwerkstoffe mit relativ hoher Festigkeit, insbesondere hoher Druckfestigkeit und einer günstigen mittleren Porengröße. Durch Zumischung geeigneter wasserspeichernder Substanzen im Isolierwerkstoff erbringt das Verfahren vor allem ein vorteilhaft für den Bandschutz geeignetes Endprodukt. Vorteilhaft ist es weiter, daß der Isolierwerkstoff praktisch keine Schrumpfung und geringe Wärmeleitfähigkeitswerte aufweist. Auch bei Temperaturwechselbeanspruchungen extremer Belastung treten keine Risse und keine Schrumpfung auf. Als besonders wichtig herauszustellen ist, daß mit einem derartigen Isolierwerkstoff erstmals Formkörper aus leichten Füllstoffen hergestellt werden können, die eine bislang ungeahnte Qualität aufweisen. Diese Isolierwerkstoffe können darüber hinaus vorteilhaft weiterverarbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich insbesondere darin von dem bekannten Verfahren zur Herstellung leichter Formkörper unter Verwendung von leichten Füllstoffen wie geblähtem Perlit oder Vermiculit, daß als anorganischer Binder ein an sich bekanntes Geopolymer eingesetzt wird. Es war dabei nicht vorhersehbar, daß sich durch den Einsatz dieses Bindesystems Taktzeiten zwischen dem Einfüllen der Mischung in die Form bzw. das Preßwerkzeug und Entformung von wenigen Minuten bis herab zu ca. 20 sec. und reine Preßzeiten von wenigen sec. ergeben, wobei die entsprechenden Formkörper überlegene Eigenschaften bzgl. der Wärmeleitfähigkeit, Temperaturfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen.

Die schnelle Entformbarkeit wird dabei überraschend auch bei Verwendung von geblähtem Perlit als einzigem leichten Füllstoff

erreicht. Die Taktzeiten können insbesondere durch Beheizen der Preßform auf 40 bis 250 °C, bevorzugt 100 bis 170 °C, sowie durch Verpressen unter Volumenverkleinerung von 20 bis 80 %, bevorzugt 30 bis 50 % des Ausgangsvolumens bei einem Druck von ca. 1 bis 4 bar verkürzt werden. Ohne ein derartiges Verpressen verlängern sich die Taktzeiten erheblich, was jedoch für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern mit verlorenen Formen, in Kauf genommen werden kann. Die Festigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper kann wesentlich gesteigert und der notwendige Einsatz der Alkalisilikatlösung als Härter verringert werden, wenn die mikroporösen Füllstoffe vor der Mischung mit einer wasserhaltigen Benetzungsflüssigkeit behandelt werden. Als Benetzungsflüssigkeit wird insbesondere warmes Wasser mit Zusätzen von die Oberflächenspannung herabsetzenden Komponenten, wie z. B. eine Suspension aus Aluminiumphosphat oder Polysilikat oder eines Tensides, eingesetzt. Die Benetzungsflüssigkeit wird bevorzugt in einen Rührbehälter o. dgl. eingedüst, wobei die leichten Füllstoffe nur vorsichtig bewegt werden, um die Struktur der Formkörper möglichst wenig zu schädigen. Die Benetzungsflüssigkeit kann ggf. auch zugegeben werden, nachdem die leichten mikroporösen mit der steinbildenden Komponente vermischt worden sind, jedoch bevor die Alkalisilikatlösung als Härter zugegeben wird.

Als Härter wird bevorzugt eine Alkalisilikatlösung mit 20 bis 25 Gew.-% K_2O , 23 bis 28 Gew.-% SiO_2 und 50 bis 60 Gew.-% Wasser eingesetzt. Das molare Verhältnis von SiO_2 zu K_2O (bzw. bei Einsatz von Na_2O zu Na_2O oder zu der Summe von Na_2O und K_2O) beträgt bevorzugt 1,4 bis 1,9.

30

Die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen von etwa 400 bis 1200 °C kann durch den Zusatz von Trübungsmitteln herabgesetzt werden. Hierzu eignen sich insbesondere Rutil, Illmenit, Ruß oder bevorzugt Pflanzenaschen mit weitgehend erhaltener flächiger Silikatstruktur, wie insbesondere Reisschalenasche. Reisschalenasche hat zudem den Vorteil, die Festigkeit des hergestellten Formkörpers zu erhöhen. Erwähnenswert ist, daß die Wärmeleitfähigkeit der fertigen Formkörper bei Einsatz von Reisschalenasche bei Temperaturen bis ca. 200 °C nicht herabge-

35

setzt wird, sondern daß der Effekt der Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit erst bei höheren Temperaturen eintritt.

Während bei den bekannten Geopolymer-Systemen sowohl die Feststoffe als auch die Füllstoffe meist möglichst fein gemahlen werden, wird die Reisschalenasche bevorzugt vorsichtig und unter Erhalt der Gerüststruktur der Reisschalenasche und unter Verzicht auf einen Mahlvorgang eingemischt.

10 Als mikroporösen Füllstoff mit einem Schüttgewicht $< 150 \text{ kg/m}^3$ wird bevorzugt geblähter Vermiculit und/oder geblähter Perlit verwendet, wobei reiner Perlit oder Mischungen mit bis zu 50 Vol.-% Perlit bevorzugt sind.

15 Geblähter Vermiculit weist eine Schüttdichte von ca. 75 bis 200 kg/m^3 auf, während die Schüttdichte von geblähtem Perlit ca. 30 bis 100 kg/m^3 beträgt. Bevorzugt weisen die mikroporösen Füllstoffe eine Korngröße von 0 bis 2 mm, insbesondere von 0 bis 1 mm auf.

20

Die Gesamtmischung enthält bevorzugt

ca. 25 bis 35 Gew.-% mikroporösen Füllstoff, insbesondere Perlit,

ca. 25 bis 35 Gew.-% Alkalisilikatlösung als Härter,

25 ca. 10 bis 20 Gew.-% reaktiven Feststoff,

ca. 10 bis 20 Gew.-% Reisschalenasche,

ca. 5 bis 10 Gew.-% Benetzungsflüssigkeit.

Zusätzlich können ggf. übliche Füllstoffe wie beispielsweise

30 Gesteinsmehl, Basalte, Tone, Feldspäte, Glimmermehl, Glasmehl, Quarzsand oder Quarzmehl, Bauxitmehl, Tonerdehydrat und Abfälle der Tonerde-, Bauxit-, oder Korundindustrie, Aschen, Schlacken sowie mineralische Fasermaterialien eingesetzt werden. Bevorzugt enthält die Gesamtmischung jedoch weniger als 20 Gew.-%
35 dieser zusätzlichen Füllstoffe, insbesondere weniger als insgesamt 10 Gew.-%.

Es ist auch möglich, einen Teil des reaktiven Feststoffes durch höheren Einsatz von Reisschalenasche zu ersetzen, wobei aller-

dings die für die Aushärtung benötigte Zeit verlängert wird. Ggf. kann jedoch durch eine höhere Temperatur bei der Verarbeitung, d. h. während des Pressens, dieser Effekt zum Teil wieder ausgeglichen werden.

5

Zur Durchführung des Verfahrens wird bevorzugt eine Anlage vorgesehen, die einen ersten Mischer aufweist, in dem zunächst die Feststoffe, d. h. der reaktive Feststoff, die mikroporösen Füllstoffe sowie ggf. weitere Zusätze, gemischt werden, wobei
10 diesem Mischer ein Gegenstrommischer mit Einspritzdüsen für die Benetzungsflüssigkeit nachgeordnet ist. Damit ist es mit einer derartigen Anlage möglich, die einzelnen Komponenten, d. h. vor allem den leichten Füllstoff mit der Benetzungsflüssigkeit, vorsichtig und gleichmäßig zu durchmischen, um dann den ent-
15 sprechend vorgemischten Feststoff mit dem Härter so zuzumischen, daß sich die gleichmäßige und gut zu verarbeitende "erdfeuchte" Formmasse ergibt.

Nach einer besonders zweckmäßigen Ausführung der Erfindung ist
20 vorgesehen, daß dem Gegenstrommischer ein weiterer Nachmischer nachgeschaltet ist, oder daß beide Mischer eine mehrere Mischabschnitte aufweisende Einheit bilden. Bei einem derart ausgebildeten System bzw. einem entsprechenden Mischer ist es möglich, die einzelnen Komponenten nach und nach und gleichförmig
25 zu mischen, wobei die schonende Behandlung der leichten Füllstoffe wie insbesondere Perlit und Vermiculit gesichert ist. Um die entsprechend hergestellte Formmasse auch in die gewünschte Form zu bringen, ist insbesondere vorgesehen, daß dem Gegenstrommischer eine Presse nachgeordnet ist. Über diese Presse
30 werden Platten und Formkörper geformt, die sich für die verschiedensten Einsatzbedingungen bestens eignen und hohe Isoliereigenschaften aufweisen.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemä-
35 ßen Verfahrens wird die Mischung enthaltend die mikroporösen Füllstoffe, den reaktiven Feststoff sowie den Härter in eine Form bzw. ein Preßwerkzeug gefüllt und unter einer Volumenverkleinerung auf 20 bis 80 %, bevorzugt 30 bis 50 % des Ausgangsvolumens bei einem Druck von ca. 1 bis 4 bar verpreßt. Durch

dieses Verpressen in der Form oder zwischen zwei Preßplatten wird erreicht, daß die Formkörper bereits nach sehr kurzer Zeit soweit verfestigt sind, daß sie entformt und anschließend weiter ausgehärtet werden können. Die Volumenverkleinerung ist zwar mit einer gewissen Zerstörung der Struktur der leichten Füllstoffe verbunden, jedoch sind die erhaltenen Formkörper dennoch äußerst leicht und weisen eine überragende Wärmedämmeigenschaft auf. Bei einer besonders bevorzugten Mischung von ca. 30 Gew.-% Perlit, ca. 30 Gew.-% Härter, ca. 15 Gew.-% reaktiven Feststoff, ca. 10 Gew.-% Reisschalenasche und ca. 7,5 Gew.-% Benetzungsflüssigkeit werden Formkörper mit einer Dichte von ca. 250 bis 270 kg/m³ und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,051 W/mK bei 30 °C erreicht.

Es ist nach einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, die Mischung, enthaltend die mikroporösen Füllstoffe, den reaktiven Feststoff sowie den Härter in eine verlorene Form zu füllen, wobei je nach gewünschten Eigenschaften ein Verpressen unter Volumenverkleinerung auch ganz entfallen kann. Auf diese Weise können insbesondere Schornsteine oder Schornsteinelemente hergestellt werden, in dem in einen Ringspalt zwischen zwei Wandungen die Formmasse gefüllt und anschließend ausgehärtet wird. Bevorzugt bestehen die Wandungen aus zwei zueinander konzentrisch angeordneten Edelstahlrohren.

Von besonderem Vorteil ist es dabei, daß die Formmasse trotz ihres geringen spezifischen Gewichtes wegen ihres geringen Schrumpfes und ihrer hohen Temperaturwechselbeständigkeit an den Wandungen haftet, ohne später im Einsatz eine unzulässige Rißbildung oder Schrumpfung aufzuweisen.

Grundsätzlich ist es auch möglich, der Mischung, enthaltend die mikroporösen Füllstoffe, den reaktiven Feststoff sowie den Härter, zusätzlich ein an sich bekanntes Schäummittel zuzusetzen, wobei etwa 10 gew.-%iges H₂O₂ in Mengen von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz, genügen. Dieses zusätzliche Aufschäumen führt zwar zu noch etwas leichteren Endprodukten mit nochmals verbesserter Wärmedämmung, jedoch weisen diese Produk-

te eine geringere Festigkeit und einen höheren Schrumpf auf, so daß ungeschäumte Produkte bevorzugt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Formkörper mehrschichtig aufgebaut sind mit einem leichten Kern mit einer Dichte unter 400 kg/m^3 und wenigstens einer äußeren Schicht bzw. Beschichtung aus einem Geopolymer mit einer Dichte zwischen 400 kg/m^3 und 1200 kg/m^3 , wobei die äußere Beschichtung eine wesentlich höhere Festigkeit und Temperaturfestigkeit aufweist als der Kern. Die wie zuvor beschrieben hergestellten leichten Formkörper können dazu nach dem Entformen und ggf. Härten mit einer Formmasse, enthaltend eine steinbildende Komponente, eine Alkalisilikatlösung als Härter sowie ggf. geringere Anteile an Perlit und/oder Vermiculit beschichtet werden. Bevorzugt wird jedoch die Beschichtung dadurch erreicht, daß vor dem Verpressen der Mischung für den Kern diese Mischung in der Form mit einer dünnen Schicht einer Formmasse, enthaltend eine steinbildende Komponente, eine Alkalisilikatlösung als Härter sowie ggf. geringere Anteile an Perlit und/oder Vermiculit, bedeckt und die beiden Schichten zusammen verpreßt werden. Alternativ oder zusätzlich kann die dichtere Formmasse auch in einer dünnen Schicht zuerst in die Form gefüllt werden, worauf dann die leichte Schicht mit dem höheren Anteil leichter Füllstoffe gefüllt wird.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Weitere Einzelheiten und Vorteile des Erfindungsgegenstandes ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung, in der ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel mit den dazu notwendigen Einzelheiten und Einzelteilen bezüglich der Herstellungsanlage dargestellt ist. Es zeigt:

Fig. 1. eine Schemaskizze der für die Herstellung von Platten vorgesehenen Anlage.

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Herstellungsanlage 1 verfügt zunächst einmal über mehrere Vorratsbehälter 2, 3, 4. In diesen Vorratsbehältern 2, 3, 4 werden die einzelnen Komponenten für den Feststoff gelagert,

und zwar ein reaktiver Feststoff, ein temperaturwechselbeständiges Aluminiumsilikat bzw. Aluminiumtitanat bzw. Aluminiumoxid als Füllstoff sowie Reisschalenasche zur Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen. Die diesen Vorratsbehältern 2, 3, 4 entnommenen festen Komponenten werden im Mischer 5 miteinander zu einer Feststoffmischung zusammengemischt, die dann anschließend mit den leichten Füllstoffen und dem Härter zu einer Formmasse weiterverarbeitet wird. Das Mischen kann z.B. diskontinuierlich in sog. Eirichmischern oder in geeigneten kontinuierlichen Mischern erfolgen.

Die leichten Füllstoffe Perlit und Vermiculit, die in den Behältern 7 bzw. 8 vorgehalten werden, gelangen zunächst in den Gegenstrommischer 6, wo eine Intensivmischung vorgenommen wird. In diesen Gegenstrommischer 6 wird im Gegenstrom über die Einspritzdüse 9 aus dem Tank 10 die Benetzungsflüssigkeit zugeführt, die aus einer Suspension von Aluminiumphosphat oder Polysilikat in Wasser besteht. Auch hier ist es denkbar, die einzelnen Bestandteile getrennt vorzuhalten und dann gemischt oder gleichmäßig über die Einspritzdüse 9 zuzugeben.

Bei der aus Fig. 1 ersichtlichen Ausführung ist ein Nachmischer 11 vorgesehen, der wie der Gegenstrommischer 6 aufgebaut ist und dem sowohl das Gemisch aus Leichtfüllstoffen und Benetzungsflüssigkeit wie auch der Feststoff zugeführt wird. Im Nachmischer 11 wird dann über die Düse 12 aus dem Tank 13 der Härter eingedüst, der während des Rührens im Nachmischer 11 untergemischt wird.

Die so erreichte gleichmäßige Formmasse erreicht dann die Presse 14, wo eine entsprechende Formgebung erfolgt, woraufhin dann beispielsweise Isolierplatten 15 aufgestapelt und dann dem Verkauf zugeführt werden.

Im dargestellten Beispiel wird als Feststoff wird ein Gemisch aus

15 Gew.-Teilen eines amorphen, pulverförmigen Oxidgemisches mit Gehalten von amorphem Siliziumoxid und Aluminiumoxid, das als staubförmige Abscheidung aus dem

Abgas bei der Korundherstellung anfällt
(Handelsprodukt: WILLIT®-Feststoff)

8,5 Gew.-Teilen eines temperaturwechselbeständigen Aluminiumsili-
kates bzw. Aluminiumtitanates bzw. Aluminiumoxi-
des als Füllstoff.

10 Gew.-Teilen Reisschalenasche

hergestellt. Dies erfolgt in einem entsprechend ausgebildeten
Mischer.

- 10 Als Benetzungsflüssigkeit werden 7,5 Gew.-Teile einer Suspen-
sion von Aluminiumphosphat in Wasser verwendet.

Als Härter werden 29 Gew.-Teile einer Alkalisilikatlösung einer
Dichte von $1,53 \text{ kg/dm}^3$ mit 25,2 Gew.-% SiO_2 , 22,1 Gew.-% K_2O
15 und 52,7 Gew.-% H_2O (WILLIT®-Härter E 61059) eingesetzt und als
leichte Füllstoffe

20 Gew.-Teile geblähter Perlite und

10 Gew.-Teile geblähter Vermiculite.

- 20 Die leichten Füllstoffe werden in einem Gegenstrommischer vor-
gelegt, die Benetzungsflüssigkeit (Aluminiumphosphate in Was-
ser) wird während des Rührens zugegeben, das Feststoffgemisch
zugegeben und zum Schluß unter Rühren der Härter
(Alkalisilikatlösung) zudosiert.

25

- Es wurden Platten mit der Dichte zwischen 280 und 400 kg/m^3
durch Pressen aus der erdfeuchten Formmasse hergestellt. Die
Druckfestigkeiten lagen zwischen $0,9$ bis $1,2 \text{ N/mm}^2$, der
Schrumpf (linear) bei 800°C bis ca. 1% . Die Wärmeleitfähigkeit
30 lag bei 400°C bei $0,07$ bis $0,10 \text{ W/mK}$. Bei der Temperaturwech-
selbelastung der Proben (Aufheizen auf 800°C , Abkühlen auf 20°C)
zeigten sich keine Veränderungen wie Risse oder Schrumpf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung leichter, wenigstens weitgehend anorganischer Formkörper mit einer Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$ unter Verwendung einer festen steinbildenden Komponente, einem flüssigen Härter, der die Härtingsreaktion der steinbildenden Komponente bewirkt, sowie mikroporöser Füllstoffe mit einem Schüttgewicht $< 150 \text{ kg/m}^3$,

- wobei die feste steinbildende Komponente enthält

I ein feinteiliges Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid und/oder

II eine glasartige, amorphe Elektrofilterasche und/oder

III gemahlenen kalzinierten Bauxit und/oder

IV Elektrofilterasche aus Braunkohlekraftwerken und/oder

V ungelöstes, amorphes SiO_2 , insbesondere aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen, entwässerten oder wasserhaltigen Kieselsäure oder aus Hochtemperaturprozessen (Silica Fume) und/oder

VI Metakaolin,

- und wobei als flüssiger Härter eine Alkalisilikatlösung mit 1,2 bis 3,0 Mol SiO_2 je Mol K_2O und/oder Na_2O und einer Dichte von 1,4 bis 1,7 kg/dm^3 eingesetzt wird,

umfassend folgende Verfahrensschritte:

- die mikroporösen Füllstoffe werden - ggf. nach Benetzung mit einer wasserhaltigen Flüssigkeit - zusammen mit der steinbildenden Komponente und ggf. nach Zumischung weiterer fester Komponenten mit dem flüssigen Härter gemischt, wobei die Makrostruktur der leichten Füllstoffe wenigstens weitgehend erhalten bleibt,

- die Mischung wird in eine Form gefüllt und

- anschließend wird die Mischung ausgehärtet zu den Formkörpern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mikroporösen Füllstoffe - ggf. zusammen mit der stein-

bildenden Komponente - vor dem Zusatz des flüssigen Härter mit einer wasserhaltigen Flüssigkeit benetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** den Zusatz einer die Oberflächenspannung herabsetzenden Substanz zu der wasserhaltigen Benetzungsflüssigkeit.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** den Zusatz eines Trübungsmittels zur Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** die Verwendung einer Pflanzenasche mit weitgehend erhaltener flächiger Silikatstruktur als Trübungsmittel.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Reisschalenasche als Pflanzenasche.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von geblähtem Vermiculit und/oder Perlit als mikroporösem Füllstoff.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtmischung enthält

- a) 25 bis 35 Gew.-% miroporösen Füllstoff,
- b) 25 bis 35 Gew.-% Härter,
- c) 10 bis 20 Gew.-% reaktiven Feststoff,
- d) 10 bis 20 Gew.-% Reisschalenasche,
- e) 5 bis 10 Gew.-% Benetzungsflüssigkeit.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung enthaltend die mikroporösen Füllstoffe, den reaktiven Feststoff sowie den Härter in eine Form bzw. ein Preßwerkzeug gefüllt und unter einer Volumenverkleinerung auf 20 bis 80 %, bevorzugt 30 bis 50 % des Ausgangsvolumens bei einem Druck von 1 bis 4 bar verpreßt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Form bzw. das Preßwerkzeug auf eine Temperatur von 40 bis 250 °C, bevorzugt 100 bis 170 °C, vorgeheizt wird.

5 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Formkörper innerhalb von 3 min nach dem Verpressen entformt und anschließend bei einer Umgebungstemperatur von 40 bis 300 °C, bevorzugt 100 bis 200 °C, ausgehärtet wird.

10

12. Formkörper aus wenigstens weitgehend anorganischen Bestandteilen mit einer Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$, **gekennzeichnet durch**

- 15 - eine kontinuierliche Phase aus durch exotherme Reaktion eines Härters mit einem reaktiven Feststoff gebildeten Geopolymer mit zeolith- oder feldspat-ähnlicher Struktur
- und einer dispersen Phase aus leichten, mikroporösen Füllstoffen.

20

13. Formkörper nach Anspruch 12, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an Reisschalenasche von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, in der kontinuierlichen Phase.

25

14. Formkörper mit wenigstens zwei Schichten aus wenigstens weitgehend anorganischen Bestandteilen, wobei wenigstens eine Schicht eine Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$ aufweist und wenigstens eine äußere Schicht eine Dichte von 400 kg/m^3 bis 1200 kg/m^3 aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schicht bzw. Schichten mit einer Dichte $< 400 \text{ kg/m}^3$ eine kontinuierliche Phase aus durch exotherme Reaktion eines Härters mit einem reaktiven Feststoff gebildeten Geopolymer mit zeolith- oder feldspat-ähnlicher Struktur und eine disperse Phase aus leichten, mikroporösen Füllstoffen aufweist bzw. aufweisen und daß die Schicht bzw. Schichten mit einer Dichte von 400 kg/m^3 bis 1200 kg/m^3 aus einem ggf. leichte, mikroporöse Füllstoffe aufweisenden Geopoly-

30

35

mer mit zeolith- oder feldspat-ähnlicher Struktur besteht bzw. bestehen.

15. Verfahren zur Herstellung von Schornsteinen oder Schornsteinelementen unter Verwendung einer festen steinbildenden Komponente, einem flüssigen Härter, der die Härtereaktion der steinbildenden Komponente bewirkt, sowie mikroporöser Füllstoffe mit einem Schüttgewicht $< 150 \text{ kg/m}^3$,

- wobei die feste steinbildende Komponente enthält

I ein feinteiliges Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid und/oder

II eine glasartige, amorphe Elektrofilterasche und/oder

III gemahlenen kalzinierten Bauxit und/oder

IV Elektrofilterasche aus Braunkohlekraftwerken und/oder

V ungelöstes, amorphes SiO_2 , insbesondere aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen, entwässerten oder wasserhaltigen Kieselsäure oder aus Hochtemperaturprozessen (Silica Fume) und/oder

VI Metakaolin,

- und wobei als flüssiger Härter eine Alkalisilikatlösung mit 1,2 bis 3,0 Mol SiO_2 je Mol K_2O und/oder Na_2O und einer Dichte von 1,4 bis 1,7 kg/dm^3 eingesetzt wird,

umfassend folgende Verfahrensschritte:

- die mikroporösen Füllstoffe werden - ggf. nach Benetzung mit einer wasserhaltigen Flüssigkeit - zusammen mit der steinbildenden Komponente und ggf. nach Zumischung weiterer fester Komponenten mit dem flüssigen Härter gemischt, wobei die Makrostruktur der leichten Füllstoffe wenigstens weitgehend erhalten bleibt,

- anschließend wird die Mischung in einen Ringspalt zwischen zwei Wandungen gefüllt und ausgehärtet.

16. Verfahren nach Anspruch 15, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Wandungen von zwei konzentrisch angeordneten Edelstahlrohren gebildet werden.

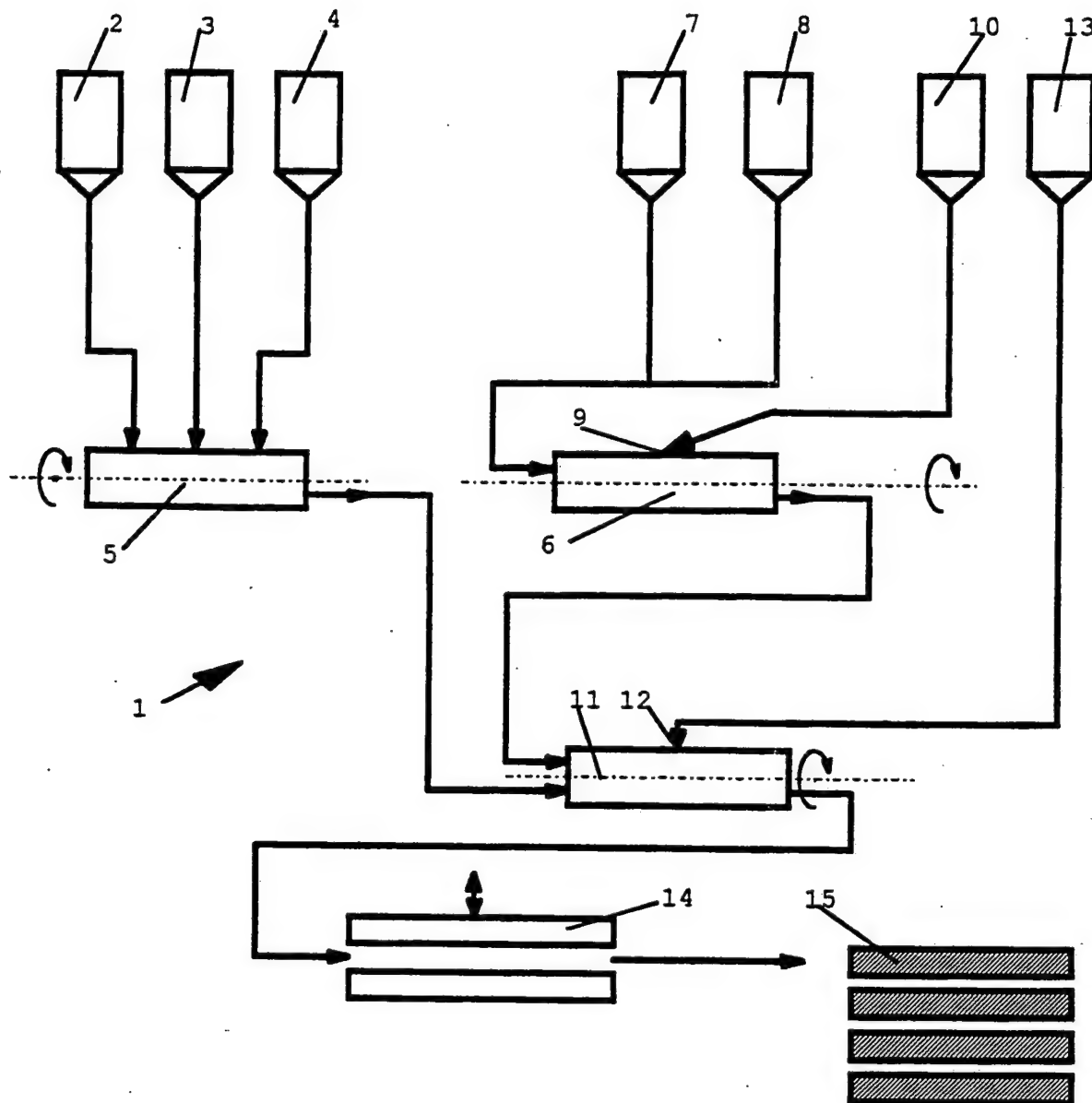


Fig. 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C04B28/00; C04B28/26; //(C04B28/00, 14:10, 14:18,
18:08, 18:10, 18:14, 22/00) (C04B28/26, 14:10, 14:18,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P,X | EP, A, 0 494 015 (SOC. NAT. DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 8 July 1992 see page 1, line 1 - line 4 see page 1, line 34 - line 36 see page 1, line 57 - line 58 | 1, 12 |
| X | WO, A, 8 905 783 (BERGWERKSVERBAND GMBH) 29 June 1989 see page 5, line 14 - line 17; claim 1 | 1, 7, 12 |
| Y | EP, A, 0 199 941 (HUELS TROISDORF A.G.) 5 November 1986 (cited in the application) | 1, 4-7, 12, 13 |
| | -/-- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 1993 (21.07.93)

Date of mailing of the international search report

13 August 1993 (13.08.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00900

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 115, No. 16, 21 October 1991, Columbus, Ohio, US; abstract No. 165029x, T. HAYASHI ET AL page 372; see abstract & JP, A, 03 122 068 (ID.) | 1,4-7, 12,13 |
| A | EP, A, 0 417 583 (HUELS TROISDORF A.G.) 20 March 1991 (cited in the application) see claims 1,3 | 1 |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300900
SA 72568

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

21/07/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0494015 | 08-07-92 | FR-A- 2671343 | 10-07-92 |
| WO-A-8905783 | 29-06-89 | DE-A- 3744210 | 06-07-89 |
| | | AU-A- 2922889 | 19-07-89 |
| | | EP-A- 0324968 | 26-07-89 |
| | | EP-A- 0374195 | 27-06-90 |
| EP-A-0199941 | 05-11-86 | DE-A- 3512515 | 09-10-86 |
| | | DE-A- 3512516 | 09-10-86 |
| | | JP-C- 1645667 | 13-03-92 |
| | | JP-B- 3009060 | 07-02-91 |
| | | JP-A- 61232257 | 16-10-86 |
| | | US-A- 4681631 | 21-07-87 |
| EP-A-0417583 | 20-03-91 | DE-A- 3930502 | 21-03-91 |
| | | JP-A- 3109242 | 09-05-91 |

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C04B28/00; C04B28/26; //(C04B28/00, 14:10, 14:18,
18:08, 18:10, 18:14, 22/00) (C04B28/26, 14:10, 14:18,**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|-----------------------|------------------------|
| Int.Kl. 5 | C04B |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸.**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹**

| Art. ⁹ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|-------------------|---|----------------------------------|
| P,X | EP,A,0 494 015 (SOC. NAT. DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 8. Juli 1992 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 4 siehe Seite 1, Zeile 34 - Zeile 36 siehe Seite 1, Zeile 57 - Zeile 58 --- | 1, 12 |
| X | WO,A,8 905 783 (BERGWERKSVERBAND GMBH) 29. Juni 1989 siehe Seite 5, Zeile 14 - Zeile 17; Anspruch 1 --- | 1, 7, 12 |
| Y | EP,A,0 199 941 (HUELS TROISDORF A.G.) 5. November 1986 in der Anmeldung erwähnt --- | 1, 4-7, 12, 13 |
| | --- -/-- | |

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. JULI 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.08.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

DAELEMANN P.C.A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-------|---|--------------------|
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 16, 21. Oktober 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 165029x, T. HAYASHI ET AL Seite 372 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,03 122 068 (ID.) --- | 1,4-7, 12,13 |
| A | EP,A,0 417 583 (HUELS TROISDORF A.G.) 20. März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3 ----- | 1 |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300900
SA 72568

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21/07/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0494015 | 08-07-92 | FR-A- 2671343 | 10-07-92 |
| WO-A-8905783 | 29-06-89 | DE-A- 3744210 | 06-07-89 |
| | | AU-A- 2922889 | 19-07-89 |
| | | EP-A- 0324968 | 26-07-89 |
| | | EP-A- 0374195 | 27-06-90 |
| EP-A-0199941 | 05-11-86 | DE-A- 3512515 | 09-10-86 |
| | | DE-A- 3512516 | 09-10-86 |
| | | JP-C- 1645667 | 13-03-92 |
| | | JP-B- 3009060 | 07-02-91 |
| | | JP-A- 61232257 | 16-10-86 |
| | | US-A- 4681631 | 21-07-87 |
| EP-A-0417583 | 20-03-91 | DE-A- 3930502 | 21-03-91 |
| | | JP-A- 3109242 | 09-05-91 |

EPO FORM P0473